

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号
Application Number:

特願2002-229674

[ST.10/C]:

[JP 2002-229674]

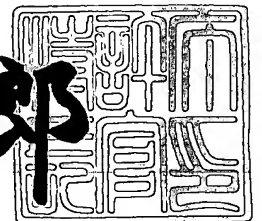
出願人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所
トヨタ自動車株式会社

2003年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029641

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013225

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 3/00

【発明の名称】 多層構造水素吸蔵体

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 砥綿 真一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 青木 正和

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 日置 辰視

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 伊藤 明生

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 小岩井 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 毛利 敏洋

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 斎藤 克史

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代表者】 高橋 理一

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層構造水素吸蔵体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも二種類以上の水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体であって、互いに接する水素吸蔵材料において水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なることを特徴とする多層構造水素吸蔵体。

【請求項 2】 前記互いに接する水素吸蔵材料は、該水素吸蔵材料間の水素吸蔵量の差が 0.5 質量%以上である請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【請求項 3】 前記水素吸蔵材料は、降伏応力が 50 MPa 以上である請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【請求項 4】 前記水素吸蔵材料の少なくとも一種は、Mg を 50 原子%以上 90 原子%以下の割合で含み、かつ、Ni、Nd、Ce、Y、Ca から選ばれる元素の少なくとも一種以上を含むマグネシウム系合金である請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【請求項 5】 前記水素吸蔵材料の少なくとも一種は、V を 10 原子%以上 99 原子%以下の割合で含むバナジウム系合金である請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【請求項 6】 前記水素吸蔵材料の少なくとも一種は、ナノメートルスケールの複数の相からなる水素吸蔵合金である請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【請求項 7】 異なる水素吸蔵材料が二層に積層された請求項 1 に記載の多層構造水素吸蔵体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素吸蔵能を有する水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、二酸化炭素の排出による地球の温暖化等の環境問題や、石油資源の枯渇

等のエネルギー問題から、クリーンな代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。水素エネルギーの実用化にむけて、水素を安全に貯蔵・輸送する技術の開発が重要となる。水素を貯蔵できる水素貯蔵材料として、活性炭、フラーレン、ナノチューブ等の炭素材料や水素吸蔵合金等の開発が進められている。なかでも、水素吸蔵合金は、爆発性のある水素を金属水素化物という安全な固体の形で大量に貯蔵できることから、輸送可能な新しい貯蔵媒体として期待されている。

【 0 0 0 3 】

水素吸蔵合金としては、数多くの合金が知られているが、特に、水素の吸蔵量が多いという理由から、マグネシウム系合金やバナジウム系合金が注目されている。しかし、例えば、マグネシウム系合金は、水素吸蔵量は大きいものの、水素の吸蔵・放出に 2 5 0℃以上の高温を必要とし、水素の吸蔵・放出速度も遅いため、実用には適さないという問題を有している。また、バナジウム系合金は、4 質量%程度の水素吸蔵能を有するが、常温付近では、吸蔵した水素の半分程度しか放出することができず、全量を放出させるためには 3 0 0℃以上の高温を必要とする。このため、水素吸蔵量の大きい上記マグネシウム系合金等の水素吸蔵・放出特性を向上させるべく、種々の試みがなされている。例えば、特開 2 0 0 2 - 1 0 5 5 7 6 号公報には、マグネシウム又はマグネシウム系合金を薄膜化した水素吸蔵層と、その水素吸蔵層を挟むように積層された一对の水素授受層とを備えた水素吸蔵積層構造体が開示されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開 2 0 0 2 - 1 0 5 5 7 6 号公報に開示された水素吸蔵積層構造体は、水素ガスを原子状に解離させる触媒層として機能する水素授受層を、マグネシウム等からなる水素吸蔵層の両側に設けたものである。そして、実施例として、マグネシウム層の両側に一对のパラジウム層を設けた三層構造の水素吸蔵積層構造体が挙げられている。この水素吸蔵積層構造体は、水素の吸蔵速度は比較的速いものの、常温付近での水素の放出速度は充分とはいえない。つまり、単に、マグネシウムからなる水素吸蔵層の両面に、触媒作用を有数するパラジウムからなる

水素授受層を設けても、常温付近では水素を充分取り出すことができず、上述した問題を解決するには至っていない。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、水素吸蔵量が大いことに加え、常温に近い温度において水素の吸蔵・放出速度が速い水素吸蔵体を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明の多層構造水素吸蔵体は、少なくとも二種類以上の水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体であって、互いに接する水素吸蔵材料において水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

本発明者は、水素吸蔵材料が水素を吸蔵・放出する際の挙動に着目して鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。例えば、水素吸蔵合金は、水素を吸蔵する際には結晶格子が膨張し、水素を放出する際には結晶格子が収縮する。一般に、水素吸蔵合金は、その種類によって、水素吸蔵量や水素の吸蔵・放出速度が異なる。したがって、水素吸蔵合金ごとに水素の吸蔵・放出に伴う体積の膨張・収縮の程度が異なり、ひずみの程度も異なると考えられる。また、仮に水素吸蔵量が同じ水素吸蔵合金であっても、水素吸蔵合金の降伏応力の値が異なることにより、ひずみの程度、特に弾性ひずみの程度は異なるものとなる。

【 0 0 0 8 】

例えば、種類の異なる水素吸蔵合金を二層積層させた場合には、水素の吸蔵・放出に伴って各水素吸蔵合金がそれぞれ膨張・収縮する。ここで、両層の水素吸蔵合金が剥がれることなく接した状態では、隣り合う層が互いに作用し合うことになる。つまり、水素吸蔵合金におけるひずみの程度が異なるため、そのひずみの差により、互いの層に対して圧縮や引っ張り等の応力が生じる。そして、この応力が駆動力となり、各々の水素吸蔵合金は、それぞれを単独で使した場合と比較して、水素をより吸蔵し易く、また、水素をより放出し易くなると考えられる。

【 0 0 0 9 】

本発明の多層構造水素吸蔵体では、互いに接する水素吸蔵材料が、水素の吸蔵・放出に伴ってそれぞれ異なるひずみを生じるため、各水素吸蔵材料に応力が生じ、水素の吸蔵・放出が促進される。したがって、水素吸蔵量の大きな水素吸蔵材料を使用した場合には、本発明の多層構造水素吸蔵体は、水素吸蔵量が大きく、常温に近い温度においても水素の吸蔵・放出速度が速い水素吸蔵体となる。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の多層構造水素吸蔵体について詳細に説明する。なお、説明する実施形態は一実施形態にすぎず、本発明の多層構造水素吸蔵体が下記の実施形態に限定されるものではない。本発明の多層構造水素吸蔵体は、下記実施形態を始めとして、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の多層構造水素吸蔵体は、少なくとも二種類以上の水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体であって、互いに接する水素吸蔵材料において水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なるものである。

【 0 0 1 2 】

「ひずみの程度」は、水素吸蔵材料が水素を吸蔵・放出する際に膨張・収縮する程度と同義である。水素吸蔵材料のひずみは、例えば、水素吸蔵材料に水素を吸蔵させる前後においてX線回折法による測定を行い、その格子定数の変化から求めることができる。一般に、水素吸蔵材料の種類が異なれば、水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度も異なると考えられる。ひずみの程度の目安となる要素として、例えば、水素吸蔵材料の水素吸蔵量や降伏応力の値が挙げられる。例えば、水素吸蔵量が異なる場合には、吸蔵される水素量が異なるため、水素吸蔵材料の膨張の程度が異なる。互いに接する水素吸蔵材料のひずみ差を大きくし、水素の吸蔵・放出をより促進させるためには、互いに接する水素吸蔵材料における水素吸蔵量の差が、0.5質量%以上であることが望ましい。1質量%以上であるとより好適である。ここで、「水素吸蔵量」とは、所定の条件下にて吸

蔵可能な最大水素量を意味する。

【 0 0 1 3 】

また、水素吸蔵材料の降伏応力の値は、水素吸蔵材料が弾性変形できる限界の応力を表すものであり、水素吸蔵材料のひずみの程度の目安となる。降伏応力の値が大きな水素吸蔵材料は、大きな力が加わった場合でも弾性変形できるため、より大きな弾性ひずみを生じ易くなる。反対に、降伏応力が小さな水素吸蔵材料は、弾性ひずみが生じ難い。水素の吸蔵・放出に伴うひずみを大きくし、水素の吸蔵・放出をより促進させるという観点から、降伏応力が 5 0 M P a 以上である水素吸蔵材料を使用することが望ましい。降伏応力が 6 0 M P a であるとより好適である。

【 0 0 1 4 】

本発明の多層構造水素吸蔵体に用いる水素吸蔵材料は、可逆的に水素を吸蔵・放出することのできる材料であれば、特に限定されるものではない。実用に適する材料としては、水素吸蔵量が 0. 1 質量%以上である材料が望ましい。例えば、マグネシウム (M g)、バナジウム (V)、パラジウム (P d) 等の金属や、マグネシウム系合金、バナジウム系合金、チタン系合金、カルシウム系合金、ジルコニウム系合金、希土類系合金等の水素吸蔵合金が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

なかでも、水素吸蔵量が大きいという理由から、水素吸蔵材料の少なくとも一種は、M g を 1 0 原子%以上 9 0 原子%以下の割合で含み、かつ、N i、N d、C e、Y、C a から選ばれる元素の少なくとも一種以上を含むマグネシウム系合金であることが望ましい。さらに、本マグネシウム系合金において、M g を 5 0 原子%以上含む態様がより望ましい。マグネシウム系合金の好適な組成例として、M g - N i、M g - N i - N d、M g - N i - C a、M g - N i - Y、M g - N i - C e 等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、水素吸蔵材料の少なくとも一種は、V を 1 0 原子%以上 9 9 原子%以下の割合で含むバナジウム系合金であることが望ましい。さらに、本バナジウム系合金において、V を 3 0 原子%以上含む態様がより望ましい。バナジウム系合金

の好適な組成例として、 $Ti-V-Cr$ 、 $Ti-V-Mo$ 、 $Ti-V-Mn$ 、 $Ti-Fe-V$ 等が挙げられる。

【0017】

水素吸蔵材料として水素吸蔵合金を用いる場合、水素吸蔵合金の少なくとも一種を、ナノメートルスケールの複数の相からなるものとすることができる。このような水素吸蔵合金としては、水素吸蔵合金を構成する各金属が固溶した相の他、各金属から形成された金属間化合物の相を有するような、いわゆるマルチフェイズ構造のものが挙げられる。また、アモルファス相を有する水素吸蔵合金であってもよい。複数の相からなる水素吸蔵合金では、各相ごとに水素の吸蔵・放出速度が異なると考えられる。そのため、各相ごとに、水素の吸蔵・放出に伴う膨張・収縮の程度が異なり、多層構造水素吸蔵体の一つの層を構成する水素吸蔵合金の内部においても、ひずみ差が生じることになる。このように、各相間のひずみ差により応力が発生し、その応力によって水素の移動が促進される。つまり、一つの水素吸蔵材料の層においても、水素吸蔵・放出が促進され则认为られる。したがって、水素吸蔵材料の少なくとも一種を、ナノメートルスケールの複数の相からなる水素吸蔵合金とすることで、水素の吸蔵・放出速度をより速くすることができる。

【0018】

上記水素貯蔵材料を少なくとも二種類以上積層させて、本発明の多層構造水素吸蔵体とする。水素吸蔵材料は、互いに接する水素吸蔵材料のひずみの程度が異なるように積層されれば、その積層態様が特に限定されるものではない。例えば、二種類の水素吸蔵材料をそれぞれ一層ずつ重ねて二層に積層してもよく、一方の水素吸蔵材料を他方の水素吸蔵材料で挟持して三層に積層してもよい。また、二種類以上の水素吸蔵材料を三層以上に多数重ねて積層してもよい。本発明の多層構造水素吸蔵体は、スパッタ法、フラッシュ蒸発法等の既に公知の薄膜形成方法を用いて製造すればよい。

【0019】

積層される水素吸蔵材料の膜厚は、各材料で生じるひずみによる水素吸蔵・放出の促進効果が発揮されれば、特に限定されるものではない。例えば、積層され

る薄膜の成膜時間を考慮した場合には 1 0 n m 以上とすればよい。2 0 n m 以上とするとより好適である。また、ひずみ差による水素吸蔵・放出促進効果をより大きくするという観点から、1 0 0 0 n m 以下とすればよい。5 0 0 n m 以下とするとより好適である。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

上記実施形態に基づいて、種々の水素吸蔵材料を用いて本発明の多層構造水素吸蔵体を製造した。そして、製造した多層構造水素吸蔵体に水素を吸蔵させた後水素を放出させ、その放出量を測定した。以下、製造した多層構造水素吸蔵体および水素放出量の評価について説明する。

【 0 0 2 1 】

(1) 多層構造水素吸蔵体の製造

水素吸蔵材料として、以下の表 1 に示す水素吸蔵材料を用いて、二層、三層、および七層からなる種々の多層構造水素吸蔵体を製造した。表 1 に、使用した水素吸蔵材料とその降伏応力および水素吸蔵量の値を示す。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

水素吸蔵材料	降伏応力 (MPa)	水素吸蔵量 (質量%)
Pd	51	0.5
86at%Mg-9.5at%Ni-4.5at%Nd	260	5.6
90at%Mg-10at%Ni	150	6.1
8at%Ca-17at%Mg-75at%Ni ₉	275	1.6
83at%Mg-17at%Y	245	5.0
85at%Mg-10at%Ni-5at%Ce	240	5.6
99.9at%Mg	40	7.4
99at%Mg-1at%Ti	42	7.0
99at%Mg-1at%V	41	7.0
40at%Ti-35at%V-25at%Cr	300	3.6

【0023】

多層構造水素吸蔵体の製造方法の一例として、水素吸蔵材料にパラジウムと、マグネシウム系合金（86at%Mg-9.5at%Ni-4.5at%Nd）とを用い、三層からなる多層構造水素吸蔵体を製造した方法を説明する。なお、

水素吸蔵材料の種類が異なる以外は、他の多層構造水素吸蔵体も同様の方法で製造した。

【0024】

まず、基材となる厚さ0.3mmのシリカガラス板(20mm×20mm)の片側表面に、Pd層を20nmの厚さで形成した。次いで、そのPd層の表面に86at%Mg-9.5at%Ni-4.5at%Nd層を50nmの厚さで形成した。さらに、その86at%Mg-9.5at%Ni-4.5at%Nd層の表面にPd層を20nmの厚さで形成した。なお、Pd層および86at%Mg-9.5at%Ni-4.5at%Nd層の形成は、すべてアルゴン雰囲気にてRFマグネトロンスパッタ法により行った。このようにして、シリカガラス板の表面にPd/Mg-Ni-Nd/Pdの三層からなる多層構造水素吸蔵体を製造した。なお、製造した多層構造水素吸蔵体を、後述する表2に示すように#11～#14と番号付けした。

【0025】

(2) 水素放出量の測定

製造した種々の多層構造水素吸蔵体を容器に入れ、20℃、1MPaの水素加圧下に1時間保持することにより水素を吸蔵させた。水素を吸蔵させた状態の各多層構造水素吸蔵体を「試料A」とした。また、別途、同様の条件で、多層構造水素吸蔵体に水素を吸蔵させた後、多層構造水素吸蔵体の入った水素化容器を100℃に保持しながら、回転式真空ポンプにて2時間排気して水素を放出させた。水素を放出させた状態の各多層構造水素吸蔵体を「試料B」とした。試料Aおよび試料Bをそれぞれ容器から取り出して各多層構造水素吸蔵体に含まれる水素量を測定した。水素量は、各多層構造水素吸蔵体をアルゴン気流中で加熱し、発生した水素による気流の熱伝導度の変化から求めた。表2に、100℃における各多層構造水素吸蔵体の水素放出量を示す。

【0026】

【表2】

サンプルNO.	多層構造水素吸蔵体の構成および各層の膜厚 (nm)	水素放出量 (質量%)
# 1	P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (50) / P d (20)	5. 1
# 2	P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / P d (20)	5. 0
# 3	P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (200) / P d (20)	4. 9
# 4	P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / P d (20) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / P d (20)	5. 1
# 5	86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / P d (20)	5. 2
# 6	P d (20) / 90at%M g - 10at%N i (50) / P d (20)	6. 0
# 7	8at%C a - 17at%M g - 75at%N i , (50) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / 8at%C a - 17at%M g - 75at%N i , (50)	3. 4
# 8	8at%C a - 17at%M g - 75at%N i , (50) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / 90at%M g - 10at%N i (50)	4. 2
# 9	86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / 83at%M g - 17at%Y (50)	5. 5
# 1 0	85at%M g - 10at%N i - 5at%C e (100) / 86at%M g - 9.5at%N i - 4.5at%N d (100) / 85at%M g - 10at%N i - 5at%C e (100)	5. 4
# 1 1	P d (20) / 99at%M g - 1at%T i (50) / P d (20)	0. 0
# 1 2	P d (20) / 99at%M g - 1at%V (50) / P d (20)	0. 1
# 1 3	P d (20) / 99.9at%M g (50) / P d (20)	0. 1
# 1 4	P d (20) / 40at%T i - 35at%V - 25at%C r (50) / P d (20)	3. 2
参考例	40at%T i - 35at%V - 25at%C r (インゴット)	2. 2

【 0 0 2 7 】

表 2 に示すように、降伏応力が 5 0 M P a 以上の水素吸蔵材料を使用した多層構造水素吸蔵体（# 1 ～ # 1 0、# 1 4）は、水素の放出量が 3. 2 ～ 6. 0 質量%となり、いずれも 1 0 0 ℃において大量の水素を放出した。また、# 1 4 の多層構造水素吸蔵体は、中間層を構成する水素吸蔵材料（T i - V - C r）を単独で使したした場合（参考例）と比較して、水素放出量が大きくなった。つまり、水素吸蔵材料をひずみの程度が異なるよう積層することで、水素の放出量が大幅に増加することがわかる。なお、# 1 1 ～ # 1 3 の多層構造水素吸蔵体は、各層を構成する水素吸蔵材料の降伏応力が小さく、ひずみ難いため、各層におけるひずみの程度が同程度であったと推測される。そのため、# 1 1 ～ # 1 3 の多層構造水素吸蔵体では、水素の放出が促進され難く、結果として、水素放出量が小さくなったと考えられる。以上より、水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なる水素吸蔵材料を積層させることで、常温に近い温度においても十分に水素を取り出すことができることが確認できた。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明の多層構造水素吸蔵体は、少なくとも二種類以上の水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体であって、互いに接する水素吸蔵材料において水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なる。ひずみの程度が異なる水素吸蔵材料を積層させることで、水素の吸蔵・放出に伴い各水素吸蔵材料に応力が生じる。その結果、水素の吸蔵・放出が促進され、常温に近い温度においても十分に水素が取り出せる水素吸蔵体となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素吸蔵量が大きく、常温に近い温度において水素の吸蔵・放出速度が速い水素吸蔵体を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵体を、少なくとも二種類以上の水素吸蔵材料が積層された多層構造水素吸蔵体とする。そして、多層構造水素吸蔵体において、互いに接する水素吸蔵材料を、水素の吸蔵・放出に伴って生じるひずみの程度が異なるように積層する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社